

# ME SEARCH INDEX JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-064671

(43)Date of publication of application : 12.04.1984

(51)Int.Cl.

C09D 3/82

C09D 5/10

// C08G 77/02

(21)Application number : 57-176002

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1982

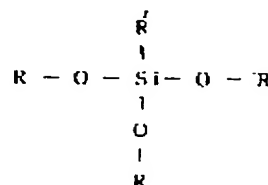
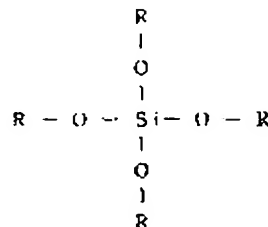
(72)Inventor : ISOZAKI OSAMU

### (54) FORMATION OF INORGANIC COATING FILM

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an inorg. coating film excellent in weatherability and resistance to corrosion and solvents, by using a highly condensed product free from silanol groups, derived from a mixture of two alkoxysilanes, as a film-forming component.

**CONSTITUTION:** A mixture of about 5W95wt% tetraalkoxysilane of formula I (wherein R is a 1W8C hydrocarbon group) or its precondensates with about 95W 5wt% trialkoxysilane of formula II (wherein R' is a 1W12C hydrocarbon group) or its precondensates is hydrolyzed in the presence of an acid catalyst in a water-soluble solvent (e.g. ethanol) and adjusted to pH of 7 or above by the addn. of sodium hydroxide, etc. to be subjected to condensation, forming a high condensate free from silanol groups (a degree of condensation of about 20 or higher). A coating is prepd. from said condensate as a film-forming component, applied to a substrate, and cured by moisture to form an inorg. coating film.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

## BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64671

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 3/82  
5/10  
// C 08 G 77/02

識別記号 庁内整理番号  
6516—4 J  
6516—4 J  
7016—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 無機質塗膜の形成方法

平塚市東八幡4丁目17番1号関  
西ペイント株式会社技術本部内

⑯ 特 願 昭57—176002  
⑰ 出 願 昭57(1982)10月5日  
⑱ 発 明 者 磯崎理

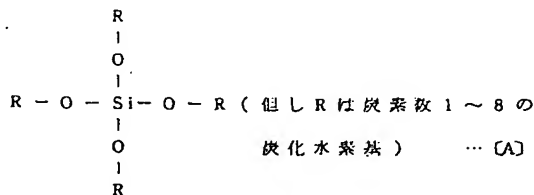
⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社  
尼崎市神崎町33番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

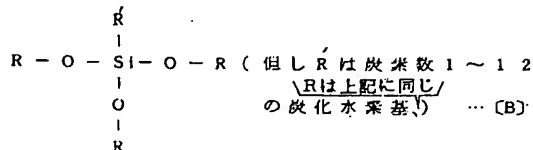
発明の名称 無機質塗膜の形成方法

特許請求の範囲

① 下記一般式 [A] で示される有機珪素化合物お  
よび (又は) その低縮合物および



下記一般式 [B] で示される有機珪素化合物および  
(又は) その低縮合物



とからなる混合物を酸触媒の存在下で加水分解し  
た後、その pH を 7 以上として縮合せしめて得ら

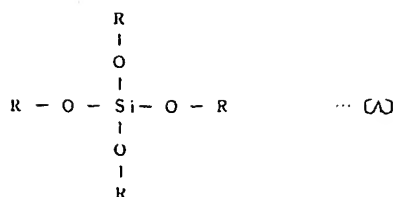
れるシラノール基を有しない低縮合物を、造膜成  
分とした塗料を被塗物に塗布し、水分によつて塗  
膜を硬化せしめることを特徴とする無機質塗膜の  
形成方法。

発明の詳細な説明

本発明は無機質塗膜の形成方法に関し、更に詳  
しくは珪素を含む無機質バインダーを造膜成分と  
した塗料を用いて塗膜を形成せしめる方法に関する。

従来シリケートをバインダーとする塗料は多く  
のものが提案されており、たとえばアルキルシリ  
ケート系ジnkリツチペイント、アルカリシリケ  
ート系ジnkリツチペイント等の防蝕塗料や、ボ  
リジメチルシロキサンのような有機シリコン系耐  
熱塗料等が良く知られている。

アルキルシリケート系ジnkリツチペイントは  
下記一般式



(但し R は炭素数 1~8 の炭化水素基を示す) で表わされる有機珪素化合物又は(及び)低縮合物を出発原料とし、塩酸等の酸触媒の存在下で加水分解し、これを部分縮合したものをバインダーとし、これに多数の亜鉛末を添加したものである。このバインダーは酸加水分解により末端に多くのシラノール基を有し、このシラノール基は酸性領域で準安定化している。そしてこの塗料は塗装前に亜鉛末が添加混合されこの亜鉛末が酸触媒を消費すると共にバインダーとも反応して架橋硬化するものである。上記加水分解物は反応水量や反応条件によつて縮合反応の進行程度は異なるが、酸触媒反応では(酸性領域では)低縮合物は生成し

ト以外には利用することが困難であり、クリアー塗料や厚膜形成用塗料としては使用不可能である。

またポリジメチルシロキサンのような有機珪素樹脂をバインダーとしたクリアー塗料や、ジnkフリーエナメルなどの無機質塗料には、湿気硬化型のものも開発されているが、これ等のバインダー成分は多くのアルキル基を有しているので、高度の耐熱性は無く、また塗膜の収縮力が小であり、加えて形成された塗膜の上に更に別の塗料を塗布することは困難である等の点より限られた用途にしか利用されていない。

またプラスチックの表面改質用として高硬度の有機珪素樹脂を用いることも知られているが、いずれも架橋官能基はシラノールである。

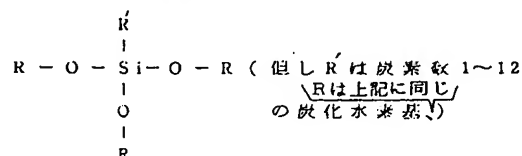
本発明者は従来からこの種珪素含有化合物を使用した塗料の難点を解消するため研究を続けて来たが、この研究に於いて上記一般式 (A) で表わされる有機珪素化合物および(又は)その低縮合物

特開昭 59- 64671 (2)

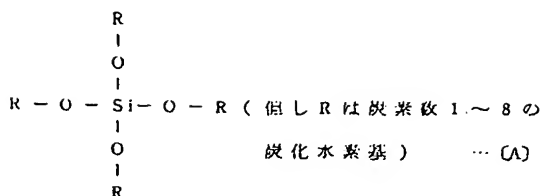
ない。そして、このものは亜鉛末の未添加条件下でも通常 3~6 ヶ月で安定性が低下し、増粘、ゲル化する傾向がある。また、このバインダーを塗膜成分とした塗料は亜鉛末を添加した後のポットライフは 5~10 時間程度であり、その硬化反応は亜鉛末とバインダーのシラノール基との反応に基づくものであり、亜鉛末に代えて反応性の無い一般顔料を用いた場合は 1 μ 以上の厚みの塗膜は形成出来ずしかもその塗膜性能も極めて低劣で実用性は無い。

一方、特開昭 56-116761 号公報には、低縮合アルキルシリケートを用い、アルキルチタネートやアルキルジルコネートを湿気硬化助剤として添加する一液型のジnkリッチペイントが開示されているが、この硬化反応に於いては湿気硬化に伴つて多数のアルコールを副生し、その揮発に伴つて大きな体積収縮を生じる。従つてこのものは多数の亜鉛末を配合するジnkリッチペイン

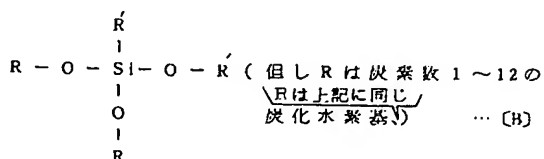
と下記一般式 (B) で示される有機珪素化合物および(又は)その低縮合物



との混合物を酸触媒の存在下で加水分解させた後、その pH を 7 以上として縮合せしめて得られる縮合物はシラノール基を有しない高縮合物であり、これを塗膜成分とした塗料は被塗物に塗布すると空気中の水分により硬化して優れた物性を有する塗膜が得られると共に従来の上記難点が解消出来ることを見出し、茲に本発明を完成するに至つた。即ち本発明は、下記一般式 (A) で示される有機珪素化合物および(又は)その低縮合物および



下記一般式[B]で示される有機珪素化合物および  
(又は)その低縮合物



からなる混合物を酸触媒の存在下で加水分解した後、pHを7以上として縮合せしめて得られるシラノール基を有しない高縮合物を、造膜成分とした塗料を被塗物に塗布し、水分によつて塗膜を硬化せしめることを特徴とする無機質塗膜の形成方法に係るものである。

本発明方法で用いる上記高縮合物は、分子末端

トリル、キシリルなどのアリアル基、シクロヘキシル、シクロブチル、シクロペンチルなどのシクロアルキル基等である。具体的な化合物としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等を例示出来る。またその低縮合物とは重合度10以下のオリゴマーを意味する。

また、上記一般式[B]で表わされる有機珪素化合物におけるRは上記一般式[A]の場合と同様である。一方Rは炭素-ケイ素結合によりケイ素に結合する炭素数1~12の炭化水素基であり、炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、ナフチルなどのアリアル基、シクロヘキシル、シクロブチル、シクロペンチルなどのシクロアルキル基などである。

具体的な化合物としては、メチルトリメトキシ

シラノール基を有していないので貯蔵安定性が良く、たとえば亜鉛末を加えても長時間ゲル化することがない。また該高縮合物はテトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとの併用によつて形成されているので配合割合を変えることによつて架橋密度を適当に調節することができ、その結果硬化性と厚塗り性のバランスのすぐれた、すなわち硬化時にドロ割れや剥離のないすぐれた無機質塗膜をクリアー塗装でも50~100μの高厚膜で形成することができる。さらに硬化塗膜は主骨格が-Si-O-Si-結合であるので耐熱性、耐食性、耐薬品性、耐候性などの性能にすぐれたものである。

本発明に於いて原料として使用する上記一般式[A]で表わされる有機珪素化合物に於けるRは同一または相異なる炭素数1~8の炭化水素基であり、この際の炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシルなどのアルキル基、フェニル、

シラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

本発明の方法において、前記一般式[A]および[B]を用いて縮合物を得るに際し、両成分の配合割合は、重量を基準として下記の割合で配合するのが適当である。

一般式[A]化合物：5~95重量%

好ましくは20~80重量%

一般式[B]化合物：5~95重量%

好ましくは20~80重量%

上記配合において、[A]化合物の量が5重量%未満の場合、すなわち[B]化合物が95重量%を超える場合には、この縮合物を用いて形成される無機質塗膜の硬化性が劣り、しかも上塗り性が悪くなる。また、[B]化合物の量が5重量%未満の場合、すなわち[A]化合物の量が95重量%を超える場合、この縮合物を用いて厚塗り塗装すると

塗膜がドロ割れや剥離を起こしやすくなる欠点がある。

上記一般式〔A〕及び〔B〕で表わされる有機珪素化合物及び（又は）その低縮合物の混合物を縮合せしめるに際しては、炭化合物及び（又は）低縮合物の混合物を水溶性溶媒たとえばアルコール系溶媒、セロソルブ系溶媒、セロソルブアセテート系溶媒、グライム系溶媒などに添加し、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸あるいはギ酸、酢酸等の有機酸の存在下に、Siに結合しているRO基1モルに対し0.2~2molの割合で水を加え、20~100℃程度で30分~10時間程度攪拌下に反応せしめ、次いで水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基類、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、アンモニアなどを添加して米のpHを7以上にして縮合反応を進行せしめる。反応終了後蒸留、共沸等により残存する水を除去することによつて容易に目的

本発明法により形成される無機質塗膜は従来のシリケート系塗膜に比し優れた塗膜性能を有し、就中耐食性、耐溶剤性、耐熱性、耐酸性にすぐれている。

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

反応容器に、テトラエトキシシラン62g、メチルトリエトキシシラン125g及びエチルアルコール187gを加え、内容物を攪拌しながら加熱して80℃になつたのち0.2N-塩酸30gを添加し80℃で10時間反応させた。ついで、この反応生成物にトリエチルアミン30gを添加してpHを7以上に上げて80℃で2時間縮合反応を行ない、その後ベンゼン100gを添加し不揮発分が40%（重量%、以下も同様）になるまで脱溶剤を行なつた。

かくして得られた反応生成物（ワニス）は透明で、粘度5.8センチポイズで、且つ30℃で2ヶ月

物高縮合物を得ることが出来る。

かくして得られる高縮合物は三次元縮合物であつて少くとも縮合度は20以上で分子重約3000以上のものであり、塗料の無機質バインダーとして十分な性能を有し、たとえばそのままクリアー塗装しても50~100μ程度の膜厚の塗膜を形成出来る。塗布後10分~10時間程度で空気中の水分によつて硬化し、塗布後水と積極的に接触せしめると数分以下で急速硬化する。この際強塩基性媒やチタン、アルミニウム等の金属アルコキシドを添加することにより更に硬化性を向上せしめ得る。

本発明に於いては金属粉末たとえば亜鉛粉末を添加して一液型防錆塗料とすることが出来、また通常の体質顔料や着色顔料だけを添加したエナメルとすることも出来る。またこの際多量の顔料を添加すれば100μ以上の厚塗塗装もドロワレや剥離を生ずることなく可能である。

貯蔵後も凝結及びゲル化することもなく、すぐれた貯蔵安定性を示した。

ついで、上記ワニスをみがき軟鋼板に膜厚50μに塗装し、温度20℃、湿度75%の部屋に7日間セッティングした。かくして形成した塗膜にはワレ等の異常は全く見られず、耐ソルトスプレー試験（JIS Z 2371）7日後も点サビは全く観察されなかつた。

#### 実施例2

反応容器に、テトラブトキシシラン132g、フェニルトリブトキシシラン138g及びブチルアルコール270gを加え、内容物を攪拌しながら加熱して100℃になつたのち5%ギ酸水溶液66gを添加し100℃で1時間反応させた。ついで、この反応生成物にN-メチルモルホリン30gを添加してpHを7以上に上げて90℃で2時間縮合反応を行ない、その後トルエン100gを添加し不揮発分が40%（重量%、以下も同様）になるまで

脱溶剤を行なった。

かくして得られた反応生成物(ワニス)は透明で、粘度28.0センチポイズで、且つ30℃で2ヶ月貯蔵後も増粘及びゲル化することなく、すぐれた貯蔵安定性を示した。

ついで、上記ワニスに酸化チタンを100PHRの割合で分散した塗料をみがき軟鋼板に膜厚100μに塗装し、温度20℃、湿度75%の部屋に7日間セッティングした。かくして形成した塗膜にはフレ等の異常は全く見られず、耐ソルトスプレー試験(JIS Z 2371)15日後も点サビは全く観察されなかつた。

### 実施例3

反応容器に、ES-40(日本コロコート社製テトラエチルシリケート低縮合物)427g、エチルトリエトキシシラン58g及びエチルアルコール300gを加え、内容物を攪拌しながら加熱して80℃になつたのち0.2N-塩酸142gを加え80℃

反応容器に、テトラエチルシリケート208g、エチルアルコール208g及び0.2N塩酸72gを加え、ついで内容物を攪拌しながら40℃で2時間反応させた。つぎに、トリエチルアミン50gを添加してpHを7以上に上げて縮合反応を行ない、ついでベンゼン50gを添加し不揮発分が22%になるまで脱溶剤を行なった。かくして得られた反応生成物は30℃で2ヶ月間貯蔵後も何ら変化せず、すぐれた貯蔵安定性を示した。

この反応生成物をみがき軟鋼板に50μ膜厚に塗装し温度20℃、湿度75%の部屋に7日間セッティングしたところ細かなフレが発生した。他方、この反応生成物を10μ膜厚に塗装したものはフレの発生もなく、耐ソルトスプレー試験2日後もサビの発生はなかつた。

### 比較例2

実施例2において、N-メチルモルホリンを添加する前の反応生成物に酸化チタンを100PHR

特開昭59-64671(5)

で30分間反応させた。ついで、この反応生成物に水酸化カリウム5gを添加してpHを7以上に上げて80℃で2時間縮合反応を行ない、その後ベンゼン200gを添加し不揮発分が30%(重量、以下も同様)になるまで脱溶剤を行なった。

かくして得られた反応生成物(ワニス)は透明で、粘度11.2センチポイズで、且つ30℃で2ヶ月貯蔵後も増粘及びゲル化することなく、すぐれた貯蔵安定性を示した。

ついで、上記ワニスに亜鉛末を300PHRの割合で添加した塗料をサンドブラストした鋼板に膜厚100μに塗装し、温度20℃、湿度75%の部屋に7日間セッティングした。かくして形成した塗膜にはフレ等の異常は全く見られず、40℃海水に3ヶ月浸漬後も赤さびの発生は見られなかつた。また亜鉛末を添加した塗料も50℃で7日間貯蔵後もゲル化しなかつた。

### 比較例1

の割合で分散した塗料をみがき軟鋼板に100μ膜厚に塗装したところ、10分後に大きなフレが発生した。また、この反応生成物は50℃で15日後ゲル化した。

### 比較例3

実施例3において、水酸化カリウムを添加する前の反応生成物に亜鉛末を300PHR添加しサンドブラスト鋼板に100μ膜厚に塗布し、20℃、湿度75%の部屋に7日間セッティングしたが、塗膜に何ら異常は見られず、40℃の海水に3ヶ月浸漬後赤さびの発生は見られなかつた。

しかし、亜鉛末添加ワニスは20℃で6時間でゲル化し、亜鉛末未添加ワニスは50℃で5日間増粘ゲル化した。

(以上)

代理人 弁頭士 三 枝 英 二